

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-106792

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl.

F17C 11/00
H01M 8/06

(21)Application number : 03-267744

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.1991

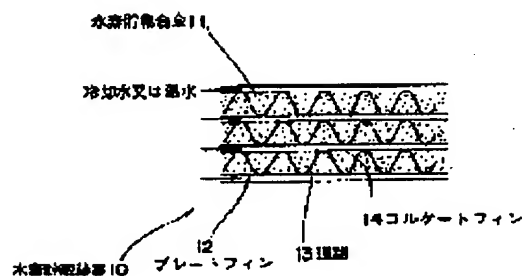
(72)Inventor : ICHIKAWA KUNINOBU
WADA KO
MINEO TOKUICHI

(54) HYDROGEN STORAGE DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrogen storage device having improved responsiveness to storage/release of hydrogen.

CONSTITUTION: Since a plate fin 12 provided with a corrugated fin 14 in which hydrogen storage alloy 11 having a particle diameter of $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ is filled and a passage 13 to heat or cool the plate fin 12 from both surfaces of this plate fin 12 are laminated alternately upon each other, responsiveness to storage/ release of hydrogen is improved, so that a device is suitable as a hydrogen supply device, for example, as a fuel cell for a hydrogen engine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.12.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3327564
[Date of registration]	12.07.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2000-00109
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	06.01.2000
[Date of extinction of right]	

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydrogen storage equipment characterized by carrying out the laminating of the hydrogen storage material restoration room where it comes to fill up a fine-particles-sized hydrogen storage material with a particle size of 1 micrometer - 100 micrometers, and the path which warms or cools this hydrogen storage material restoration room, and coming to form it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About hydrogen storage equipment, this invention is devised so that storage of hydrogen and the responsibility of emission may become good especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known for many years that a metal will carry out occlusion of the hydrogen, and the hydrogen embrittlement in a metallic material happens to eye others. It says that store hydrogen under the hydrogen pressure of a certain temperature as storing hydrogen, and a metal serves as metal hydride with fixed, balanced hydrogen pressure, emits the hydrogen which it stored also in the environment of hydrogen pressure lower than the balanced hydrogen pressure, and returns to the metal of a basis here.

[0003] As a material which was excellent in the hydrogen storage property mentioned above, there are LaNi₅, FeTi, etc., for example and it is the above LaNi₅. In an example, the hydrogen of an atmospheric pressure is balanced at a room temperature, hydrogen is stored, and it is LaNi five H₂. When the metal hydride which became is heated at 100 degrees C, since equilibrium pressure is ten atmospheric pressures, the hydrogen gas of ten atmospheric pressures will be emitted. There are a magnesium hydride, a lithium hydride, etc. as other hydrogen storage metals.

[0004] This hydrogen storage material is filled up with the former in the bomb 01 as shown in drawing 3 using such a hydrogen storage material, and it is considering as hydrogen storage equipment. In addition, in the former, when the content volume of a bomb is 2l., for example, it is referred to as about 1L as a fill of a hydrogen storage material.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following problems with the hydrogen storage equipment concerning the conventional technique.

** hydrogen -- water, CO₂, CO, and O₂ etc. -- absorbing power is lost when an impurity (gas) component enters. [for example,]

** While repeating storage or emission of hydrogen, a thing with a magnitude of about 1-5mm breaks to the magnitude of about 1 micrometer, and the defect in which pulverization is carried out is.

** Although it is necessary to take heat of reaction at the time of storage of hydrogen, and to heat at the time of emission, it is difficult to carry out heat transfer to the fine-particles-sized hydrogen storage material.

** For example, if heat transfer does not have early when using for mount, there is a problem that responsibility worsens and it cannot use.

[0006] This invention aims to let storage of hydrogen, and the responsibility of emission offer good hydrogen storage equipment in view of the situation described above.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by carrying out the laminating of the hydrogen storage material restoration room where it comes to fill up a fine-particles-sized hydrogen storage material with a particle size of 1 micrometer - 100 micrometers, and the path which warms or cools this hydrogen storage material restoration room, and the configuration of the hydrogen storage equipment concerning this invention which attains said purpose coming to form it.

[0008]

[Function] In said configuration, since the path heated or cooled is prepared so that it may face across the restoration room filled up with the hydrogen storage material made into the particle size of 1 micrometer - 100 micrometers, as a result of a heating area's increasing sharply, the responsibility at the time of emission is sharply improved at the time of restoration. Moreover, since it is considering as the particle size of 1 micrometer - about 100 micrometers from the beginning, it is hard to become fine more than this.

[0009]

[Example] Hereafter, one suitable example of this invention is explained with reference to a drawing.

[0010] some hydrogen storage equipments which drawing 1 requires for this example -- it is a cross-section schematic diagram. As shown in this drawing, it comes by turns to carry out the laminating of the plate fin 12 as a hydrogen storage material restoration room filled up with the hydrogen storage material 11 which made hydrogen storage equipment 10 the particle size of 1 micrometer - 100 micrometers, and the path 13 warmed or cooled from a top-face [of this plate fin 12], and inferior-surface-of-tongue side.

[0011] The above-mentioned plate fin 12 is inherent in the interior in the corrugated fin 14 in this example, and is aiming at improvement in transfer of the heat to the hydrogen storage material 11 of fine particles. Moreover, you may make it make a honeycomb fin or a Taira-like fin inherent as a substitute of the corrugated fin 14. Moreover, as the quality of the material, the good thing of heat transfers, such as an aluminium alloy, is desirable.

[0012] Moreover, it is because a pressure will become high at the time of hydrogen restoration and hydrogen restoration cannot be performed, if setting to 1-100 micrometers particle size of the hydrogen storage material 11 with which it is filled up in the plate fin 12 sets to less than 1 micrometer. Moreover, it is because it may deteriorate still more finely and is not desirable, when exceeding 100 micrometers.

[0013] As for the filling factor at the time of being filled up with the hydrogen storage material 11 of this powder in the plate fin 12, it is desirable to consider as about 80 capacity % extent. When this is stuffed completely, it is for a pressure's becoming high, and hydrogen's stopping entering, and securing a hole at the time of hydrogen restoration.

[0014] In addition, a front face is coated with the perfluoro sulfonic-acid polymer film (for example, the "Nafion 117" trade name: Du Pont make) as a particle size of 50 micrometers, degradation (grain-izing) is prevented, and you may make it secure a void content to about 80%.

[0015] on the other hand -- the former -- setting -- a hydrogen nut -- H₂ O, CO and CO₂, and O₂ etc. -- although absorbing power had turned into impossible when there was mixing of an impurity, with the hydrogen storage equipment which comes to fill up a 1-100-micrometer powdery hydrogen storage material in the plate fin 12 like this example, it is permissible to some extent.

[0016] Next, an example of the fuel cell system using the hydrogen storage equipment 10 concerning this example is explained with reference to drawing 2.

[0017] Among drawing 2, 21 are a steam-reforming reactor and the feeding tubing 22 for mixing and introducing the methanol and steam used as a raw material is connected. Moreover, the steam-reforming reactor 21 is equipped with the combustion catalyst room 23 used as a heat source required for a reforming reaction. And the piping 24 for supplying the methanol used as the raw material of the catalytic reaction at the time of steady operation is connected with the fuel catalyst room 23.

[0018] It is mainly decomposed into hydrogen and a carbon dioxide by the steam-reforming reaction, and the methanol and steam which were supplied to the steam-reforming reactor 21 are sent to the CO transformer 5 which converts a carbon monoxide to a carbon dioxide.

[0019] 26 in drawing is a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell (henceforth a fuel cell), and has the hydrogen pole 27 and the air pole 28. Here, the hydrogen gas converted into a carbon dioxide and hydrogen with the above-mentioned CO transformer 25 on the hydrogen pole 27 is introduced, and air is introduced through the blower 29 to the air pole 28, and when the air introduced to the hydrogen gas introduced on the hydrogen pole 27 and an air pole 28 reacts, it generates electricity.

[0020] Although the exhaust gas from the hydrogen pole 27 of a fuel cell 26 is introduced into the

combustion catalyst room 23 by piping 30, the hydrogen storage equipment 10 mentioned above in the middle of this piping 30 is infixed. And except when storing hydrogen, the exhaust gas from the hydrogen pole 27 is sent to the combustion catalyst room 23 through the bypass piping 31. In addition, the air from a blower 29 is supplied to the combustion catalyst room 23 through the air supply tubing 32, and the combustion gas from the combustion catalyst room 23 is discharged from the combustion-gas piping 33.

[0021] Next, the starting approach of the fuel cell system mentioned above is explained. First, starting at the time of construction heats a combustion catalyst by supplying the hydrogen from the hydrogen storage equipment 10 in which hydrogen was stored beforehand to the combustion catalyst room 23 through piping 30. And a methanol is gradually supplied through piping 24 in the place where the temperature of a combustion catalyst became 500 degrees C or more, and a methanol is switched from hydrogen. After the steam-reforming reactor 21 becomes predetermined temperature, a raw material methanol and a raw material steam are supplied from the feeding tubing 22 in this steam-reforming reactor 21, and a system is stabilized. And hydrogen is stored in hydrogen storage equipment 10 at the time of low loading or a system stop, it carries out to next starting, and the exhaust gas from the hydrogen pole 27 is supplied to the combustion catalyst room 23 through the bypass piping 31 at the time of other operations. In operation of this system, since the hydrogen storage equipment 10 concerning this example was used, that responsibility was improving compared with the thing of the conventional bomb format.

[0022]

[Effect of the Invention] As explained with the example above, the hydrogen storage equipment of this invention uses [storage of hydrogen and the responsibility of emission improve, for example,] as a fuel cell and a hydrogen feeder of a hydrogen fueled engine and is suitable.

[Translation done.]

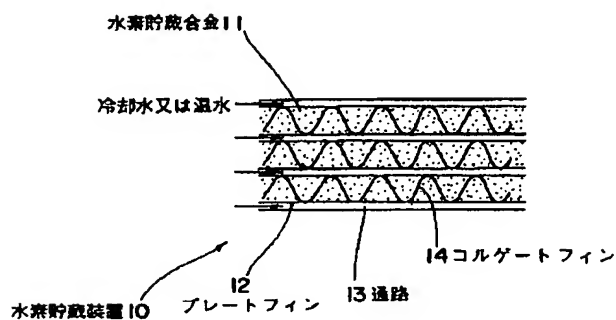
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

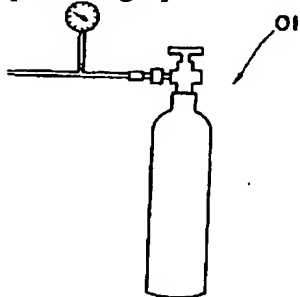
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

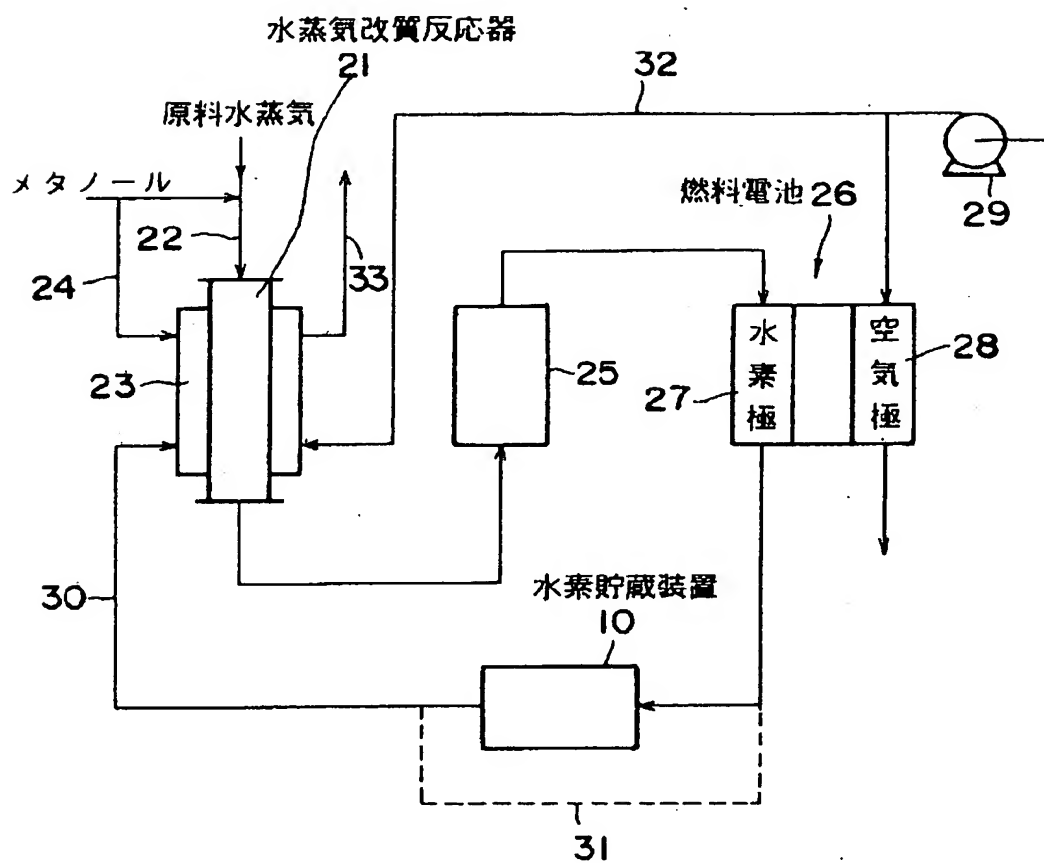
[Drawing 1]



[Drawing 3]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106792

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 1 7 C 11/00	C	6916-3E		
H 0 1 M 8/06	R	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-267744

(22)出願日 平成3年(1991)10月16日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 市川 国延

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

(72)発明者 和田 香

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

(72)発明者 峰尾 徳一

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

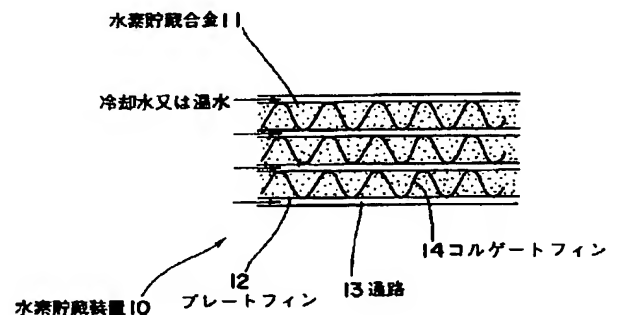
(74)代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 水素貯蔵装置

(57)【要約】

【目的】 水素の貯蔵、放出の応答性が向上した水素貯蔵装置を提供する。

【構成】 粒径を $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ とした水素貯蔵合金11を充填するコルゲートフィン14を有するプレートフィン12と、このプレートフィン12の両面から該プレートフィン12を加温又は冷却する通路13とを交互に積層してなるもので、水素の貯蔵、放出の応答性が向上し、例えば燃料電池、水素エンジンの水素供給装置として用いて好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒径 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の粉体化水素貯蔵合金が充填されてなる水素貯蔵合金充填室と、この水素貯蔵合金充填室を加温又は冷却する通路とを積層して形成してなることを特徴とする水素貯蔵装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水素貯蔵装置に関し、特に、水素の貯蔵、放出の応答性が良好となるように工夫したものである。

【0002】

【従来の技術】 金属が水素を吸蔵することは古くから知られており、金属材料における水素脆性はそのために起こる。ここで金属が水素を貯蔵するとは、ある温度の水素圧下で水素を貯蔵し、一定の平衡水素圧をもつ金属水素化物となり、それがその平衡水素圧よりも低い水素圧の環境におかれると、貯蔵した水素を放出し、もとの金属に戻ることをいう。

【0003】 上述した水素貯蔵特性の優れた素材としては、例えば LaNi_5 、 FeTi などがあり、上記 LaNi_5 の例では、室温で気圧の水素と平衡し、水素を貯蔵して LaNi_5H_2 となった金属水素化物を、 100°C で加熱すると、平衡圧が 10 気圧であるから、 10 気圧の水素ガスを放出することとなる。このほかの水素貯蔵金属としては、マグネシウム水素化物、リチウム水素化物などがある。

【0004】 従来ではこのような水素貯蔵合金を用いて、図 3 に示すようなボンベ 01 内に該水素貯蔵合金を充填し、水素貯蔵装置としている。尚、従来では、例えばボンベの内容積が 2 l の場合には水素貯蔵合金の充填量としては約 1 l としている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来技術に係る水素貯蔵装置では、以下のような問題がある。

- ① 水素に例えば水、 CO_2 、 CO 、 O_2 等の不純物（ガス）成分が入った場合、吸収能が無くなる。
- ② 水素の貯蔵又は放出を繰り返していくうちに、 $1\sim 5\text{mm}$ 位の大きさのものが $1\mu\text{m}$ ぐらいの大きさまで割れて微粉化するという欠陥がある。
- ③ 水素の貯蔵時には反応熱を取り、又放出時には加熱する必要があるが、粉体化した水素貯蔵合金に、伝熱することが困難である。
- ④ 例えば車載用に利用する場合など伝熱が早くなければ応答性が悪くなり利用できないという問題がある。

【0006】 本発明は、以上述べた事情に鑑み、水素の貯蔵、放出の応答性が良好な水素貯蔵装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成する本発明に係る水素貯蔵装置の構成は、粒径 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$

m の粉体化水素貯蔵合金が充填されてなる水素貯蔵合金充填室と、この水素貯蔵合金充填室を加温又は冷却する通路とを積層して形成してなることを特徴とする。

【0008】

【作用】 前記構成において、粒径 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ とした水素貯蔵合金を充填した充填室を挟むように加熱又は冷却する通路を設けているので、伝熱面積が大幅に増大する結果、充填時、放出時の応答性が大幅に改善される。また、最初から $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の粒径としているので、これ以上細かくなりにくい。

【0009】

【実施例】 以下、本発明の好適な一実施例を図面を参照して説明する。

【0010】 図 1 は本実施例に係る水素貯蔵装置の一部断面概略図である。同図に示すように、水素貯蔵装置 10 は粒径 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ とした水素貯蔵合金 11 を充填する水素貯蔵合金充填室としてのプレートフィン 12 と、このプレートフィン 12 の上面側及び下面側から加温又は冷却する通路 13 とが交互に積層されてなるものである。

【0011】 上記プレートフィン 12 は本実施例においては内部にコルゲートフィン 14 を内在しており、粉体の水素貯蔵合金 11 への熱の伝達の向上を図っている。またコルゲートフィン 14 の代りとしてハニカムフィン又は平状のフィンを内在させるようにしてもよい。またその材質としては、アルミニウム合金等熱伝達の良好なものが好ましい。

【0012】 またプレートフィン 12 内に充填する水素貯蔵合金 11 の粒径を $1\sim 100\mu\text{m}$ とするのは、 $1\mu\text{m}$ 未満とすると水素充填時圧力が高くなり水素充填ができないからである。また、 $100\mu\text{m}$ を超える場合には、更に細かく劣化する場合があり、好ましくないからである。

【0013】 この粉末の水素貯蔵合金 11 をプレートフィン 12 内に充填する際の充填率は約 80 容量％程度とすることが好ましい。これは完全に詰め込むと水素充填時に圧力が高くなり水素が入らなくなり、空孔を確保するためである。

【0014】 なお、粒径 $50\mu\text{m}$ として表面をパーフルオロスルホン酸ポリマー膜（例えば「ナフィオン 117」商品名：デュポン社製）でコーティングして、劣化（粒体化）を防止し、空孔率を 80％程度に確保するようにしてもよい。

【0015】 一方、従来においては、水素ナットに H_2 、 O 、 CO 、 CO_2 、 O_2 などの不純物の混入があると吸収能が不能となっていたが、本実施例のようにプレートフィン 12 内に $1\sim 100\mu\text{m}$ の粉状の水素貯蔵合金を充填してなる水素貯蔵装置では、ある程度許容できる。

【0016】 次に、本実施例に係る水素貯蔵装置 10 を用いた燃料電池システムの一例を、図 2 を参照して説明

する。

【0017】図2中、21は水蒸気改質反応器であり、原料となるメタノールと水蒸気とを混合して導入するための原料供給管22が連結されている。また、水蒸気改質反応器21は改質反応に必要な熱源となる燃焼触媒室23を具えている。そして、燃料触媒室23には定常運転時の触媒反応の原料となるメタノールを供給するための配管24が連結されている。

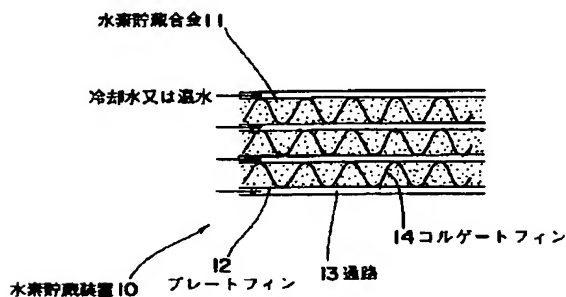
【0018】水蒸気改質反応器21へ供給されたメタノール及び水蒸気は水蒸気改質反応により主に水素及び二酸化炭素に分解され、一酸化炭素を二酸化炭素へ転化するCO変成器5へ送られる。

【0019】図中26は固体高分子電解質型燃料電池（以下、燃料電池という）であり、水素極27及び空気極28を有している。ここで、水素極27へは上記CO変成器25で二酸化炭素及び水素に転化された水素ガスが導入され、また、空気極28へはブロワ29を介して空気が導入されており、水素極27へ導入された水素ガス及び空気極28へ導入された空気が反応することにより発電する。

【0020】燃料電池26の水素極27からの排ガスは配管30により燃焼触媒室23に導入されるようになっているが、この配管30の途中には前述した水素貯蔵装置10が介装されている。そして、水素の貯蔵を行う時以外には、水素極27からの排ガスはバイパス配管31を介して燃焼触媒室23へ送られるようになっている。なお、燃焼触媒室23へはブロワ29からの空気が空気供給管32を介して供給されており、また、燃焼触媒室23からの燃焼排ガスは、燃焼排ガス配管33から排出される。

【0021】次に、上述した燃料電池システムの起動方

【図1】



法を説明する。まず、建設時の起動は、予め水素を蓄えた水素貯蔵装置10からの水素を配管30を介して燃焼触媒室23へ供給することにより燃焼触媒を加熱する。そして、燃焼触媒の温度が500℃以上となったところで徐々にメタノールを配管24を介して供給し、水素からメタノールの切り換えを行う。水蒸気改質反応器21が所定温度になった後、該水蒸気改質反応器21内に原料メタノールと原料水蒸気とを原料供給管22から供給し、システムを安定させる。そして、低負荷時又はシステム停止時に水素貯蔵装置10に水素を蓄えて次回の起動用とし、他の運転時には水素極27からの排ガスはバイパス配管31を介して燃焼触媒室23へ供給される。このシステムの稼働において、本実施例に係る水素貯蔵装置10を用いているので、その応答性が従来のボンベ形式のものに比べて向上していた。

【0022】

【発明の効果】以上実施例と共に説明したように、本発明の水素貯蔵装置は、水素の貯蔵、放出の応答性が向上し、例えば燃料電池、水素エンジンの水素供給装置として用いて好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例に係る水素貯蔵装置の概略図である。

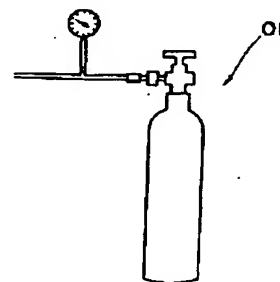
【図2】一実施例に係る燃料電池システムの構成図である。

【図3】従来技術に係る貯蔵容器である。

【符号の説明】

- 10 水素貯蔵装置
- 11 水素貯蔵合金
- 12 プレートフィン
- 13 通路
- 14 コルゲートフィン

【図3】



【図2】

